

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 792 905 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.09.1997 Patentblatt 1997/36

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 3/28**, C08J 3/20
// C08L23:10

(21) Anmeldenummer: **97102470.8**

(22) Anmeldetag: **15.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **28.02.1996 DE 19607480**

(71) Anmelder: **PCD-Polymere Gesellschaft m.b.H.
A-4021 Linz (AT)**

(72) Erfinder:
• **Rätzsch, Manfred, Prof. Dr.
4202 Kirchschlag (AT)**
• **Hesse, Achim, Dr.
4020 Linz (AT)**

- **Bucka, Harmut
4622 Eggendorf (AT)**
- **Reichelt, Norbert, Dr.
4501 Neuhausen (AT)**
- **Panzer, Ulf, Dr.
4320 Perg (AT)**
- **Mehnert, Reiner, Prof. Dr.
04416 Markkleeberg (DE)**

(74) Vertreter: **Schinke, Herbert, Dr. Dr.,
Patentanwaltskanzlei
LEUPATENT,
Am Haupttor Bau 24
06236 Leuna (DE)**

(54) **Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polypropylengemischen erhöhter Spannungsrisssbeständigkeit und Schmelzefestigkeit**

(57) Polypropylengemische erhöhter Spannungsrisssbeständigkeit und Schmelzefestigkeit lassen sich durch Bestrahlung von Polypropylenpulvern mit niedrigen mittleren Korndurchmessern durch Niederenergieelektronenbeschleuniger mit Energien von 150 bis 300 keV herstellen.

Die hergestellten Polypropylengemische sind zur Erzeugung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

EP 0 792 905 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylenmischungen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit durch Einwirkung ionisierender Strahlung.

Es ist bekannt, eine Vernetzung, Teilvernetzung und Modifizierung von Polypropylen unter Einwirkung von Gammabestrahlung oder durch Einsatz von Elektronenbeschleunigern mit Energien von 0,5 MeV bis 10 MeV vorzunehmen. Zusätze von 2 bis 3 % an Elektronen-bestrahltem Polypropylen zu nichtmodifiziertem Polypropylen wirken als Nukleierungsmittel für Polypropylen, erhöhen dadurch die Kristallisationstemperatur und verkürzen die Kristallisationszeit, was zu einem erhöhtem Kristallinitätsgrad, einer erhöhten Dichte und einem höheren Elastizitätsmodul führt [Menges, D., Kunststoffe 73(1983)5, 258-260; Lee, D., Kunststoffe 81(1991)7, 609-613; Kirch, D., Plastverarbeiter 37(1986)10, 100 - 106].

Weiterhin ist bekannt, durch Behandlung von Polypropylen mit hochenergetischer ionisierender Strahlung durch Elektronenbeschleuniger mit Energien von 500 bis 4000 keV und Bestrahlungsdosen von 1 bis 9 Mrad unter vorwiegend inerten Bedingungen und nachfolgender Wärmebehandlung modifizierte Polypropylene mit freier Langkettenverzweigung herzustellen (DE 3688258, EP 0190889, DE 0634441, DE 0351866, US 4916198, US 5047446). Bekannt ist ebenfalls, Mischungen dieser modifizierten verzweigten Polypropylene mit nichtmodifizierten Polypropylenen zur Herstellung von Folien, Platten und Beschichtungen einzusetzen (EP 0634454).

Von Nachteil bei der Modifizierung von Polypropylen mit hochenergetischer ionisierender Strahlung durch Elektronenbeschleuniger mit Energien über 500 keV ist der hohe sicherheitstechnische Aufwand für die biologische Abschirmung der hochenergetischen Strahlung, der eine aufwendige Hermetisierung der Bestrahlungskammer durch dicke Betonwände oder Bleisegmentkonstruktionen, eine aufwendige Strahlenschutzmeßtechnik sowie eine medizinische Überwachung des Bedienpersonals erforderlich macht. Bei Mischungen aus modifizierten und nichtmodifizierten Polypropylenen besteht bei der bisherigen Technologie ein weiterer Nachteil darin, daß für die Herstellung der Mischungen ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist.

Das Ziel der Erfindung bestand in der Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Polypropylenmischungen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit, das keine erhöhten sicherheitstechnischen Aufwendungen erfordert und bei dem für die Mischungsherstellung kein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist.

Überraschenderweise zeigte es sich, daß bei Einsatz sehr feinteiliger Polypropylenpulver und Anwendung niederenergetischer Elektronenbeschleuniger trotz der sehr geringen Eindringtiefe der Elektronen mit

niedriger Energie Mischungen aus nichtmodifizierten und modifizierten Polypropylenpulverpartikeln resultieren, die die Anforderungen an Polypropylenmischungen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polypropylenmischungen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit, bei dem Polypropylenpulvern mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01 bis 0,5 mm unter inerten Bedingungen und intensiver Durchmischung eine niederenergetische Bestrahlung durch Niederenergieelektronenbeschleuniger mit einer Energie von 150 bis 300 keV bei einer Bestrahlungsdosis von 0,05 bis 12 Mrd, vorzugsweise 0,5 bis 12 Mrd, bei 20 bis 150°C appliziert wird, wobei den Polypropylenpulvern vor und/oder nach der Bestrahlung zusätzlich 0,05 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,1 bis 3 Masse% Pigmente, gegebenenfalls 0,05 bis 5 Masse% bifunktionell ungesättigte Monomere, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffe, 2 bis 20 Masse% Flammschutzmittel und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt werden können.

Niederenergieelektronenbeschleuniger mit Energien von 150 bis 300 keV haben lediglich eine Eindringtiefe des Elektronenstrahls von max. 0,4 mm. Um bei der Bestrahlung von Polypropylen einen Modifizierungseffekt zu erzielen, ist es erforderlich, feinteilige Polypropylenpulver mit mittleren Korndurchmessern von 0,01 bis 0,5 mm, bevorzugt von 0,05 bis 0,2 mm, einzusetzen.

Die Vorteile der geringen Eindringtiefe in Bezug auf die sicherheitstechnischen Anforderungen bestehen darin, daß diese Niederenergiebeschleuniger nur einen geringen Aufwand für die biologischen Abschirmungsmaßnahmen erfordern, da der Elektronenstrahl von dem normalen Apparategehäuse absorbiert wird. Aus diesem Grund ist ebenfalls keine spezielle Strahlenschutzmeßtechnik und keine medizinische Überwachung des Bedienpersonals erforderlich. Der bevorzugte Beschleunigertyp für Energien von 150 bis 300 keV sind Niederenergieelektronenbeschleuniger vom Bandstrahlertyp.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polypropylenpulver bestehen bevorzugt aus Polypropylen-Homopolymeren, statistischen Propylen-Copolymeren, Propylen-Blockcopolymeren, statistischen Propylen-Blockcopolymeren und/oder elastomeren Polypropylenen.

Die intensive Durchmischung der pulverförmigen Mischungen während der Applikation der ionisierenden Strahlung wird bevorzugt durch den Einsatz von Kassettenreaktoren mit Vibrationseinrichtung, in denen der Stofftransport durch inerte Medien erfolgt, erzielt.

Die vor und/oder nach der Bestrahlung der Polypropylenpulver zugesetzten Stabilisatoren sind bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen

Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Polyäthern, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderten Aminen (HALS).

Geeignete phenolische Antioxidantien sind 2-tert. Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert. butyl-4-isoamylphenol, 2,6-Di-tert. butyl-4-ethylphenol, 2-tert. Butyl-4,6-diisopropylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert. butyl-4-methoxymethylphenol, 2-tert. Butyl-4,6-dioctadecylphenol, 2,5-Di-tert. butylhydrochinon, 2,6-Di-tert. butyl-4,4-hexadecyloxyphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-tert. butyl-4-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert. butyl-2-methylphenol), 3-(3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-tert. butyl-4-hydroxybenzyl)benzen und/oder Pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat.

Als HALS-Verbindungen sind Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und/oder Poly- ([1,3,3,3-tetramethylbutyl)-imino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)[2,2,6,6-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl)-imino] besonders geeignet.

Weiterhin können vor und/oder nach der Bestrahlung mineralische und/oder organische Füll- oder Verstärkungsstoffe wie Talkum, Kreide, Glimmer, Wollastonit, Glas-, Kohle-, Aramid- oder Keramikfasern, weitere synthetische Fasern oder Cellulosefasern zugesetzt werden.

Geeignete Verarbeitungshilfsmittel sind Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Der Zusatz von 0,05 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,1 bis 3 Masse% Pigmenten, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffen, 2 bis 20 Masse% Flammenschutzmitteln und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln zu den Polypropylenpulvern nach der Bestrahlung erfolgt bevorzugt in Wirbelschichtreaktoren bei 120 bis 150°C und Verweilzeiten von 5 bis 60 Minuten oder in Extrudern bei 170 bis 280°C bei Verweilzeiten von 2 bis 8 Minuten.

Als bifunktionell ungesättigte Monomere, die vor und/oder während der Bestrahlung zugesetzt werden können, sind bevorzugt alle aus Gasphase sorbierbaren bifunktionell ungesättigten monomeren Verbindungen einsetzbar, die mit Hilfe von freien Radikalen polymerisierbar sind. Bevorzugt angewandt werden folgende bifunktionell ungesättigten Monomere in Anteilen von bevorzugt 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Polypropylene:

- Divinylverbindungen wie Divinylanilin, m-Divinylbenzen, p-Divinylbenzen, Divinylpentan und/oder Divinylpropan;
- Allylverbindungen wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Allylmethylmaleat und/oder Allylvinylether;
- Diene wie Butadien, Chloropren, Cyclohexadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, Heptadien,

Hexadien, Isopren, und/oder 1,4-Pentadien;
- Mischungen dieser ungesättigten Monomeren.

Bei einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die vor der niederenergetischen Bestrahlung zugesetzten 0,05 bis 2 Masse% leichtflüchtigen bifunktionellen Monomere vor und/oder während der niederenergetischen Bestrahlung der Polypropylenpulver mit 0,05 bis 2 Mrd durch die Polypropylenpulver aus Gasphase sorbiert. Dabei wird als bifunktionelles Monomer besonders bevorzugt Butadien eingesetzt.

Der Modifizierungseffekt wird durch Ermittlung der Spannungsrißbeständigkeit und der Schmelzfestigkeit charakterisiert.

Die Spannungsrißbeständigkeit wird durch Exposition spritzgegossener Prüfkörper unter einer Belastung von 9 N/mm² in 5% Levantinlösung ermittelt.

Die Schmelzfestigkeit wird durch die Messung des Schwellwerts (Strangdurchmesser der modifizierten Polypropylenpulvermischung/Strangdurchmesser des nichtmodifizierten Polypropylenpulvers bei der Schmelzindexbestimmung nach ISO 1131) bestimmt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polypropylenmischungen sind insbesondere zur Erzeugung von Folien, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

Im Innenmischer wird auf ein pulverförmiges Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 0,9 g/10 Min. bei 230°C/21,19 N, mittlerer Korndurchmesser 0,2mm) 0,15 Masse% 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol und 0,15 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat aufgetrommelt und das Gemisch durch Inertgas pneumatisch in einen Kassettenreaktor 0,20 x 3,50 m mit 4 integrierten Kathoden eines Niederenergiebeschleunigers vom Bandstrahlertyp (Energie 250 keV, Strahlleistung 4 x 10 kW) und integrierter Vibrationseinrichtung gefördert, der Durchsatz bei einer Bestrahlungstemperatur von 85°C beträgt 3,1 kg/Minute.

Die bestrahlte pulverförmige Mischung wird in einem Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruder ZSK 82 unter inerten Bedingungen bei 235°C granuliert. Das modifizierte Polypropylenmischungs besitzt eine Spannungsrißbeständigkeit von 205 Stunden und einen Schwellwert von 1,45.

Beispiel 2

In einen Kassettenreaktor mit Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 1 wird ein statistisches Polypropylen-Copolymer (Ethylengehalt 6 Masse%, Schmelzindex 2,2g/10 Min. bei 230°C/21,19 N, mittlerer Korndurchmesser 0,31 mm) durch einen Trägergasstrom aus Reinststickstoff pneumatisch gefördert, der Durchsatz

der wirbelnden Schüttgutschicht bei einer Bestrahlungstemperatur von 105°C beträgt 1,8 kg/Minute. Das bestrahlte pulverförmige Gemisch wird in einen Wirbelschichtreaktor überführt und unter Zusatz von 0,2 Masse% 4,4' - Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methyl-phenol) und 0,15 Masse% Poly-([1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino] -1,3,5-triazin-2,4-diyl)[2,2,6,6-tetra-methylpiperidyl] -amino] - hexamethylen - 4 - (2,2,6,6 - tetra - methyl)-piperidyl)-imino] bei 130°C und einer Verweilzeit von 40 Min. homogenisiert. Das modifizierte Gemisch besitzt eine Spannungsrißbeständigkeit von 225 Stunden und einen Schwellwert von 1,30 .

Beispiel 3

In einen Kassettenreaktor mit Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 1 wird eine 1:1-Mischung aus einem pulverförmigen Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 0,9 g/10 Min. bei 230°C/21,19 N, mittlerer Korndurchmesser 0,2mm) und einem statistischen Polypropylen-Copolymer (Ethylengehalt 6 Masse%, Schmelzindex 2,2g/10 Min. bei 230°C/21,19 N, mittlerer Korndurchmesser 0,31 mm) durch einen Trägergasstrom aus Reinststickstoff pneumatisch gefördert, der Durchsatz der wirbelnden Schüttgutschicht bei einer Bestrahlungstemperatur von 95°C beträgt 0,8 kg/Minute. Die Mischung wird unter Zusatz von 0,15 Masse% 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 0,15 Masse% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat, 0,3 Masse% Ruß und 0,3 Masse% Behensäure in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 82 unter inerten Bedingungen bei 225°C (Verweilzeit 5,1 Min.) homogenisiert. Das modifizierte Gemisch besitzt eine Spannungsrißbeständigkeit von 265 Stunden und einen Schwellwert von 1,60 .

Beispiel 4

In einen Kassettenreaktor mit Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 1 wird ein statistisches Polypropylen-Copolymer (Ethylengehalt 6 Masse%, Schmelzindex 2,2g/10 Min. bei 230°C/ 21,19 N, mittlerer Korndurchmesser 0,31mm) durch einen Trägergasstrom aus 95 Vol.% Reinststickstoff und 5 Vol.% Butadien pneumatisch gefördert, der Durchsatz der wirbelnden Schüttgutschicht bei einer Bestrahlungstemperatur von 100°C beträgt 6,8 kg/Minute. Das bestrahlte pulverförmige Gemisch wird in einen Wirbelschichtreaktor überführt und unter Zusatz von 0,2 Masse% 4,4' - Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methyl-phenol) und 0,15 Masse% Poly-([1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino] -1,3,5-triazin-2,4-diyl)[2,2,6,6-tetra-methylpiperidyl] -amino] - hexamethylen - 4 -(2,2,6,6 - tetramethyl)-piperidyl)-imino] bei 125°C und einer Verweilzeit von 35 Min. homogenisiert. Das modifizierte Gemisch besitzt eine Spannungsrißbeständigkeit von 235 Stunden und einen Schwellwert von 1,50 .

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polypropylengemischen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß Polypropylenpulvern mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01 bis 0,5 mm unter inerten Bedingungen und intensiver Durchmischung eine niederenergetische Bestrahlung durch Niederenergieelektronenbeschleuniger mit einer Energie von 150 bis 300 keV bei einer Bestrahlungsdosis von 0,05 bis 12 Mrd, bevorzugt 0,5 bis 12 Mrd, bei 20 bis 150°C appliziert wird, wobei den Polypropylenpulvern vor und/oder nach der Bestrahlung zusätzlich 0,05 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren, 0,1 bis 1 Masse% Antistatika, 0,1 bis 3 Masse% Pigmente, gegebenenfalls 0,05 bis 5 Masse% bifunktionell ungesättigte Monomere, 0,05 bis 1 Masse% Nukleierungsmittel, 5 bis 40 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffe, 2 bis 20 Masse% Flammenschutzmittel und/oder 0,01 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt werden können.
2. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polypropylengemischen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzfestigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder während der niederenergetischen Bestrahlung der Polypropylenpulver mit 0,05 bis 2 Mrd eine Sorption der zugesetzten 0,05 bis 2 Masse% leichtflüchtigen bifunktionellen Monomeren, bevorzugt Butadien, erfolgt.
3. Anwendung der hergestellten Polypropylengemische nach Anspruch 1 und 2 zur Erzeugung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen.

(19)



Europäische Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 792 905 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
15.04.1998 Patentblatt 1998/16

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 3/28**, C08J 3/20
// C08L23:10

(43) Veröffentlichungstag A2:
03.09.1997 Patentblatt 1997/36

(21) Anmeldenummer: **97102470.8**

(22) Anmeldetag: **15.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **28.02.1996 DE 19607480**

(71) Anmelder:
**PCD-Polymere Gesellschaft m.b.H.
A-4021 Linz (AT)**

(72) Erfinder:
• **Rätzsch, Manfred, Prof. Dr.
4202 Kirchschlag (AT)**
• **Hesse, Achim, Dr.
4020 Linz (AT)**

- **Bucka, Harmut
4622 Eggendorf (AT)**
- **Reichelt, Norbert, Dr.
4501 Neuhausen (AT)**
- **Panzer, Ulf, Dr.
4320 Perg (AT)**
- **Mehnert, Reiner, Prof. Dr.
04416 Markkleeberg (DE)**

(74) Vertreter:
**Schinke, Herbert, Dr. Dr.,
Patentanwaltskanzlei
LEUPATENT,
Am Haupttor, Bürocenter
06236 Leuna (DE)**

(54) **Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polypropylengemischen erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzefestigkeit**

(57) Polypropylengemische erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzefestigkeit lassen sich durch Bestrahlung von Polypropylenpulvern mit niedrigen mittleren Korndurchmessern durch Niederenergieelektronenbeschleuniger mit Energien von 150 bis 300 keV herstellen.

Die hergestellten Polypropylengemische sind zur Erzeugung von Folien, Fasern, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

EP 0 792 905 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 2470

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	US 4 916 198 A (B.J. SCHEVE ET AL.) * Spalte 5, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 46 * * Spalte 6, Zeile 6 - Spalte 8, Zeile 21 * ---	1	C08J3/28 C08J3/20 //C08L23:10
A	DATABASE WPI Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-344231 XP002056428 & JP 01 256 540 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) * Zusammenfassung *	1	
A	US 3 349 018 A (J.E. POTTS) * Anspruch 7 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. Februar 1998	Prüfer Hallemeesch, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)